
Images

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT
COOPERATION TREATY (PCT)

(11) WO 97/10292

(13) A1

(21) PCT/JP96/02576

(22) 10 September 1996 (10.09.1996)

(25) Japanese

(26) Japanese

(30) 7/235675

13 September 1995 JP
(13.09.1995)

(43) 20 March 1997 (20.03.1997)

(51)⁶ C08L 3/00, C09D 103/00, C09J 103/00

(54) AQUEOUS DISPERSION OF BIODEGRADABLE RESIN COMPOSITION

(71) JAPAN CORN STARCH CO., LTD. [JP/JP]; 20-19, Marunouchi 2-
chome, Naka-ku, Nagoya-shi, Aichi 460 (JP).

(72) TANAKA, Hideyuki [JP/JP]; Japan Corn Starch Co., Ltd. Research &

(75) Developmen t Division, 1, Tamatsuura-cho, Hekinan-shi, Aichi 447

(JP). HOSOKAWA, Nobuhiro [JP/JP]; Japan Corn Starch Co., Ltd.

Research & Developmen t Division, 1, Tamatsuura-cho, Hekinan-

shi, Aichi 447 (JP). SUGIURA, Nobuyuki [JP/JP]; Japan Corn Starch

Co., Ltd. Research & Developmen t Division, 1, Tamatsuura-cho,

Hekinan-shi, Aichi 447 (JP). TAKAHARA, Masato [JP/JP]; Japan

Corn Starch Co., Ltd. Research & Developmen t Division, 1,

Tamatsuura-cho, Hekinan-shi, Aichi 447 (JP).

(74) IIDA, Kentaro et al.; 11-18, Sakae 2-chome, Naka-ku, Nagoya-shi,
Aichi 460 (JP).

(81) AU, CA, KR, US

(84) European patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LU, MC, NL, PT, SE)

Published

- *With international search report.*

(57) An aqueous dispersion wherein a biodegradable and heat decomposable resin composition has been dispersed and stabilized together with auxiliary material(s) if required in water. The base polymer is substantially composed of a water-insoluble and biodegradable starch resin. It is usable in various fields including paper industry, nonwoven fabrics, films, sheets, fabrics, dispersion adhesives, metal working, plastic processing, wood processing, stone processing, etc.

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl. 6
C08L 3/00

(11) 공개번호 특1999-0044654
(43) 공개일자 1999년06월25일

(21) 출원번호	10-1998-0701908	(87) 국제공개번호	WO 1997/10292
(22) 출원일자	1998년03월13일	(87) 국제공개일자	1997년03월20일
년역문제출일자	1998년03월13일		
(86) 국제출원번호	PCT/JP1996/02576		
(86) 국제출원출원일자	1996년09월10일		
(81) 지정국	EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴.		
	국내특허 : 아일랜드, 오스트레일리아, 캐나다, 대한민국,		

(30) 우선권주장	95-2356751995년09월13일일본(JP)
(71) 출원인	닛폰 콘 스타치 가부시키가이샤 구라치 히데오 일본 아이치켄 460 나고야시 니카쿠 마루노우치 2초메 20반 19고
(72) 발명자	다나카 히데유키 일본 아이치켄 447 헤키난-시 다마수우라-초 1반지 닛폰 콘 스타치 가부시키가이샤 가이 하쓰 겐류시쓰나이 호소카와 노부히로 일본 아이치켄 447 헤키난-시 다마수우라-초 1반지 닛폰 콘 스타치 가부시키가이샤 가이 하쓰 겐류시쓰나이 수기우라 노부유키 일본 아이치켄 447 헤키난-시 다마수우라-초 1반지 닛폰 콘 스타치 가부시키가이샤 가이 하쓰 겐류시쓰나이 타카하라 마사토. 일본 아이치켄 447 헤키난-시 다마수우라-초 1반지 닛폰 콘 스타치 가부시키가이샤 가이 하쓰 겐류시쓰나이
(74) 대리인	김장세
심사청구 : 없음	

(54) 생분해성 수지 조성물의 수성 분산액

요약

본 발명은 생분해성 및 열분해성 수지 조성물이 경우에 따라 수중에서 모조 물질과 함께 분산되고 안정화되는 수성 분산액에 관한 것이다. 기본 중합체는 실질적으로 수불용성 및 생분해성 수지로 구성된다. 제지 산업, 무직 때블릭, 필름, 시이트, 페블릭, 분산 접착제, 금속 가공, 플라스틱 가공, 목재 가공, 석재 가공 등을 포함하는 다양한 분야에서 유용하다.

명세서

기술분야

본 발명은 수불용성 전분계의 생분해성 수지로 실질적으로 구성되어 있는 기본 중합체와, 필요에 따라서 가소제, 충전제, 산화 방지제, 안정화제, 분산제, 유화제, 증점제, 용매로 이루어진 조성물을 주성분으로하여 수중에 분산 안정화시킨, 생분해성 수지 조성물의 수성 분산액에 관한 것이다.

또한, 본 발명은 제지, 부직포, 필름, 시이트, 직포의 각 분야, 및 분산 접착제의 분야, 금속 가공, 플라스틱 가공, 목재 가공, 석재 가공의 분야에서 사용되고, 열가소성, 생분해성과 함께 양호한 가공성을 갖는 생분해성 수지 조성물의 수성 분산액에 관한 것이다.

배경기술

환경 문제가 주목을 받고 있는 가운데, 종래 합성 고분자가 사용되는 분야에 있어서, 각종 생분해성 플라스틱, 기공지 등을 대표로 하여 응용되는. 환경을 고려한 소재가 개발되고 있다. 그 중에서도 적층물과 필름으로의 응용이 활발히 연구되고 있다. 이와 같은 방법에서는 압출기술 사용한 압출 적층화나 수지의 응용방식사, 사출성형 등의 기술이 사용되고 있고, 이때 수지는 가열응용된 상태로 사용된다.

또한, 생분해성 수지뿐 아니라 종래의 합성 수지와외 사용형태로는 합성고무와 아세트산 비닐수지로 대표되는 유화중합을 거쳐 합성되는 유화액과, 주로 아세트산 비닐수지를 파라핀과 용융혼합시켜서 수득되는 고온 용융 수지 조성물 등이 있다.

또한, 열화 비닐 수지 등에서는 가소제나 유기용매에 분산시켜서 제조되는 플라스틱폴리나 오르가노졸 등의 사용형태도 있다.

그러나, 어느 경우도 수지를 가열용융시키거나, 반응의 단계에서 유화시키거나, 또는 유기용매(가소제도 포함)를 사용하여, 수지 자체를 미분화하여 물에 분산안정화시켜 그 용질을 기체상에 도포하거나, 또는 유연(캐스팅)하여 물을 증발시킴으로써 기체끼리 접촉시키거나 또는 기체지체 또는 기체표면을 가공처리하거나 혹은 필름, 시이트, 판상, 기타 캐스팅 성형하는 것 같은 열가소성 생분해성을 갖는 생분해성 수지를 필수 성분으로 하는 수성 분산 조성물을 보이지 않았다.

발명의 요약본 발명은 열가소성 생분해성 수지 조성물을 필요에 따라서 첨가제와 함께 물에 분산안정화시켜 제지, 부직포, 필름, 시이트, 직포의 각 분야 및 분산 접착제 분야, 금속가공, 플라스틱 가공, 목재 가공, 석재가공의 분야에서 사용하고, 생분해성, 열분해성과 양호한 가공성을 갖는 생분해성 수지 조성물의 수성 분산액을 제공하는 것을 목적으로 한다.

본 발명자들은 상기 과제를 해결하기 위하여 전분계 열가소성 생분해성 수지 조성물의 연구개발에 노력한 결과, 생분해성과 양호한 가공성을 갖는 하기 구성의 생분해성 수지 조성물의 수성 분산액과, 그 응용, 또 당해 조성물을 사용하여 제조된 각종 가공제품을 고안하기에 이르렀다.

(1) 특허청구범위 제 1 항 내지 제 13 항의 생분해성 수지 조성물의 수성 분산액은 기본 중합체가 수불용성 전분계 생분해성 수지로 실질적으로 형성된 생분해성 수지 조성물이 수중에 분산안정화되어 있는 구성을 기본 구성으로 하며, 바람직하게는 상기 생분해성 수지는 ① 치환도 1.0 이상의 고치환도 에스테르화 전분, ② 에스테르화 비닐 에스테르 그래프트 중합된 전분(본 발명자들의 특허출원 제95-44487호), ③ 에스테르화 폴리메스테르 그래프트 중합 화합물(본 발명자들의 특허출원 제95-133873호), 또는 ④ 에스테르화 폴리메스테르 그래프트 중합 전분-사슬상 폴리메스테르 중합체 분자상용화 조성물(본 발명자들의 특허출원 제95-179035호)중에서 선택되며, 가소제 등의 첨가제와 함께 수중에 분산안정화된다.

그리고, 상기 생분해성 수지에는 기본 중합체로서 각종 고분자 중합체를 혼합하여 사용할 수 있고, 또한 필요에 따라 첨가제로서 가소제, 충전제, 분산안정화제를 첨가하여 사용한다.

(2) 제 14 항의 생분해성 수지 조성물의 수성 분산액은 물에 분산되어 있는 수불용성의 고형분의 입자 직경이 50 μ m이하인 평균 입자 직경을 갖는다.

(3) 제 15 항 내지 제 19 항의 발명은 제 1 항 내지 14 항의 생분해성 수지 조성물의 수성 분산액의 응용에 관한 것으로, 구체적으로는, ① 종이, 부직포, 필름가공, 시이트 가공, 직포 가공, ② 접착제 조성물, ③ 금속 가공, 플라스틱 가공, 목재 가공, 석재 가공, ④ 유연 성형 제품에 적용하는 것을 필수로 한다.

발명의 상세한 설명

이하, 본 발명의 실시의 형태를 상세히 설명한다.

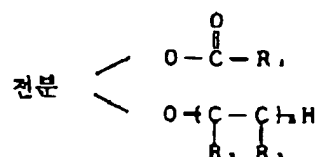
A. 본 발명의 수성 분산액에 사용되는 생분해성 수지 조성물의 기본 중합체는 수불용성의 전분계 생분해성 수지로 실질적으로 형성된다.

여기에서 전분계 생분해성 수지란 통상적인 조건하에서 수불용성이고, 미생물에 의해 물과 탄산 가스로 분해되는 전분으로부터 유도된 중합체를 의미하며, 구체적으로는, 하기 구성의 것을 적합하게 사용할 수 있다.

(1) 고치환도 에스테르화 전분 탄소수 2 내지 18의 에스테르기를 포함하고 에스테르 치환도가 1.0 이상인 전분 에스테르를 의미하고, 탄소수 2 내지 18의 카복실산의 산할로겐화물, 산무수물, 비닐에스테르를 에스테르화 시약으로 이용하여 합성시킨 통상적인 고치환도 에스테르화 전분을 사용할 수 있다.

(2) 에스테르화 비닐에스테르 그래프트 중합 전분(일본 특허공개 제 호(특허출원 제95-44487호)를 참조할 수 있다) 기본적으로는 에스테르화와 함께 폴리비닐에스테르의 그래프트화가 이루어진 전분으로서, 에스테르의 대응산이 탄소수 2 내지 18의 포화, 불포화 지방산류, 방향족 카복실산류의 1종 또는 2종 이상으로부터 선택되고, 폴리비닐에스테르의 대응산이 탄소수 2 내지 18의 포화, 불포화 지방산, 방향족 카복실산의 1종 또는 2종 이상으로부터 선택된다.

즉, 에스테르화 비닐에스테르 그래프트 중합전분은 하기 구조식으로 표시되는 것이다.



여기에서, 전분은 전분 분자 잔기이고, R_1 은 탄소수 1 내지 17(바람직하게는 1 내지 7)의 알킬기, 알케닐기, 아릴기중 어느 하나이고, R_2 은 수소 또는 알킬기이고, R_3 은 OCOR_4 또는 COOR_4 이고, R_4 는 탄소수 1 내지 17(바람직하게는 1 내지 7)의 알킬기, 알케닐기, 아릴기중 어느 하나이다.

또한, 구체적으로 R_1 , R_4 의 알킬기는 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 옥틸, 도데실, 스테아릴 등을 포함하고, 알케닐기는 아크릴, 헥세닐, 옥테닐 등의 알케닐기 등을 포함하고, 아릴기는 벤질, p-톨루일, 크실릴 등을 포함할 수 있다. 이들 중에서 메틸, 에틸, 프로필 등의 알킬기가 특히 바람직하다.

통상적으로, 에스테르화의 치환도(DS)는 0.1 내지 2.8(바람직하게는 0.5 내지 2.5)이고, 폴리비닐에스테르의 그래프트화율은 50 중량% 이하(바람직하게는 5 내지 45 중량%)이다.

또한, 그래프트화율이란 전분과 그래프트중합(에테르에 의해 결합)된 폴리비닐에스테르의 전체에 대한 중량 비율(%)을 말한다.

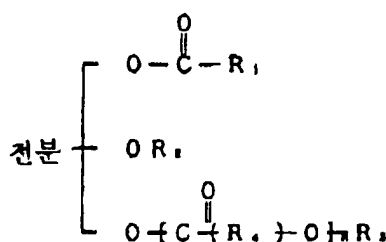
여기에서 에스테르 치환도가 0.1 미만이면 흡습성, 성형성 등의 물성의 개선효과가 적고, 2.8을 넘으면 생분해성 속도가 늦어진다.

그래프트화율이 50 중량%를 넘으면 생분해성의 속도가 늦어진다.

이 에스테르화 비닐 에스테르 그래프트중합 전분의 합성방법은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 탄소수 2 내지 18의 에스테르기를 갖는 비닐에스테르를 에스테르화 시약, 및 전분으로의 그래프트화 시약으로서 사용하여 수행한다.

(3) 에스테르화 폴리에스테르 그래프트중합 전분(일본 특허공개 제 호 (특허 출원 제95-133873호)를 참조할 수 있다) 기본적으로는, 에스테르화와 함께, 폴리에스테르가 그래프트화된 전분으로서, 에스테르화의 대응산이 탄소수 2 내지 18의 포화, 불포화 지방산류, 방향족 카복실산류의 1종 또는 2종 이상으로부터 선택되고, 폴리에스테르가 환원수 4 내지 12의 1종 또는 2종 이상으로부터 선택되는 락톤의 개환중합체이며, 말단 하이드록시기가 에스테르 봉쇄된다.

즉, 에스테르화 폴리에스테르 그래프트화 전분은 하기 구조식으로 표시된다.



여기에서, 전분은 전분(저변성된 전분을 포함한다)분자잔기이고, R_1 은 탄소수 1 내지 17(바람직하게는 1 내지 7)의 알킬기, 알케닐기, 아릴기중 어느 하나이고, R_2 은 수소 또는 탄소수 2 내지 18의 아실기이고, R_3 은 탄소수 2 내지 18의 아실기 또는 수소이고, R_4 는 $\text{C}_{m1}\text{H}_{2m}$ ($m = 1$ 내지 11)로 대표되는, 1종 또는 2종 이상의 알킬렌기, 또는 에틸리덴기이다.

또한, 구체적으로 R_1 , 상기 아실기의 알킬기는 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 옥틸, 도데실, 스테아릴 등을 포함하고, 알케닐기는 아크릴, 헥세닐, 옥테닐 등의 알케닐기 등을 포함하고, 아릴기는 벤질, p-톨루일, 크실릴 등을 포함한다. 이들 중에서 메틸, 에틸, 프로필 등의 알킬기가 특히 바람직하다.

여기에서, 에스테르화 치환도(DS)는 0.1 내지 3.0(바람직하게는 0.5 내지 3.0)이고, 폴리에스테르(폴리락톤)의 그래프트화 분자 치환도는 0.1 내지 20(바람직하게는 0.2 내지 10)이다.

또한, 그래프트화 분자치환도(MS)는 하기 계산식으로 계산된다.

$MS = \frac{(\text{투입된 락톤중량} - \text{미반응 락톤중량}) / (\text{락톤분자량})}{(\text{개시된 전분중량} / \text{전분분자량})}$ 여기서, DS가 0.1 미만에서는 흡습성, 성형성 등의 물성에 개선효과가 적다. 가급적 3.0에 가까운 쪽이 성형 제품의 내수성 등의 수환경하에서의 물성이 향상되어 바람직하다. 또한, MS가 0.1미만인 경우에는 가소화는 기능하지만, 성형 제품에 대한 물성 개선효과(생분해성을 유지하면서 수환경하에서 물성을 향상시킨다)가 적고, 20을 넘으면 비용, 반응시간과 성형 제품 물성의 면에서 실용적이지 않다.

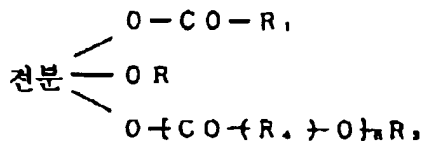
이 에스테르화 폴리에스테르 그래프트 중합 전분의 합성방법은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 에스테르기 탄소수기 2 내지 18인 비닐에스테르 또는 산무수물, 염화물을 에스테르화 시약으로 사용하고, 환원수 4 내지 12의 락톤을 그래프트화시약으로 사용하여 수행한다.

(4) 폴리에스테르 그래프트중합 전분 혼합물(일본 특허공개 제 호(특허 출원 제95-179035호)를 참조할 수 있다) 기본적으로는, 에스테르화와 함께, 폴리에스테르가 그래프트화된 폴리에스테르 그래프트 중합 전분에, 상기 그래프트 측쇄와 동일한 구성단위를 갖는 독립폴리에스테르가 균일하게 분산되어 있는 혼합물이다.

여기에서, 에스테르화의 대응산이 탄소수 2 내지 18의 포화, 불포화 지방산류, 방향족 카복실산류의 1종 또는 2종이상으로부터 선택되고, 그래프트화, 중합 반응한 폴리에스테르가 환원수 4 내지 12인 1종 또는 2종이상으로부터 선택되는 락톤의 개환중합체이고, 전분에 직접적으로 결합된 하이드록시기, 그래프트 측쇄말단 하이드록시기, 독립 중합체 말단 하이드록시기의 전부 또는 일부가 에스테르 분쇄된다.

즉, 폴리에스테르 그래프트중합 전분 혼합물은 하기 구조식으로 표시된다.

폴리에스테르 그래프트중합전분



+ 독립 폴리에스테르

여기에서, 전분은 전분(저변성된 전분을 포함한다)분자단위이고, R_1 은 탄소수 1 내지 17(바람직하게는 1 내지 7)의 알킬기, 알케닐기, 아릴기중 어느 하나이고, H_2 은 수소 또는 탄소수 2 내지 18의 아실기이고, R_2 은 탄소수 2 내지 18의 아실기 또는 수소이고, R_3 은 C_mH_{2m} ($m = 1$ 내지 11)로 대표되는 1종 또는 2종 이상의 포화탄화수소기이고, R_5 는 탄소수 10이하의 알콕시기 또는 다가알콕시기(탄소수 200이하) 또는 하이드록시기이다.

또한, 구체적으로 R_1 은 상기 아실기의 알킬기는 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 옥틸, 도데실, 스테아릴 등을 포함하고, 알케닐기는 아크릴, 헥세닐, 옥테닐 등의 알케닐기 등을 포함하고, 아릴기는 벤질, p-톨루일, 크실릴 등을 포함한다. 이들 중에서 메틸, 에틸, 프로필 등의 알킬기가 특히 바람직하다.

여기에서, 폴리에스테르 그래프트중합 전분의 에스테르 분쇄율은 15 내지 100%(바람직하게는 21 내지 100%)이고, 폴리에스테르(폴리락톤)의 그래프트화 분자치환도는 0.1 내지 20(바람직하게는 0.2 내지 10)이다.

또한, 그래프트측쇄와 동일한 구성단위를 가지는 독립폴리에스테르(폴리락톤)는 혼합물 전체에 대한 혼합율이 70%이하(바람직하게는 50%이하)이다.

상기 그래프트 측쇄 및 독립폴리에스테르의 분자량은 500 내지 200000(바람직하게는 1000 내지 150000)이다.

상기 에스테르 분쇄율이 15%미만이면 흡습성, 감수성, 성형성 등의 물성의 개선효과가 적다. 에스테르 분쇄율이 가급적 100%에 가까운 쪽이, 성형 제품의 내수성 등의 수환경하에서의 물성이 향상되어 바람직하다.

또한, 그래프트화 분자 치환도(MS)가 0.1 미만인 경우에도 가소화는 가능하지만, 성형 제품에 관한 물성개선효과(생분해성용 유지하면서 수환경하에서의 물성을 향상시킨다)가 적다. MS가 20를 넘으면 비용, 반응시간의 면에서 실용적이지 않다.

독립 폴리에스테르의 혼합율은 독립폴리에스테르 및 폴리에스테르 그래프트중합 전분의 분자량과 물성, 또는, 혼합 조성물의 물성과 재료 비용을 고려하여 결정되고, 균형상 중중량의 5 내지 70%이다. 5% 미만에서는 단단하고, 깨지기 쉬운물성이 생성되고, 70%를 넘으면 감성이 낮아져서 비용적으로도 바람직하지 못하다.

그래프트 측쇄 및 독립 폴리에스테르의 분자량은 500이하에서는 분자상용화 조성물 또는 혼합 조성물의 물성개선에 대한 기여가 적고, 200000이상에서는 제조에 있어서의 반응시간 등의 가공성의 면에서 바람직하지 못하다.

이 폴리에스테르 그래프트중합 전분 혼합물의 합성 방법은 특별히 한정되지 않지만 별도로 합성한 상태로 가열용융혼합 또는 용매에 희석시켜 혼합시킬수도 있으며 예를 들면 하기방법으로 합성한다.

폴리에스테르 그래프트중합 전분 혼합물의 합성방법은 비닐에스테르 또는 산무수물, 산할로젠화물을 에스테르화 시약으로 사용하고, 락톤을 그래프트화 시약 및 독립 중합화 시약으로 사용하여 물이 아닌 유기용매중에서 에스테르화/그래프트화 측쇄 및 독립 중합화 측쇄를 사용하여 전분과 반응 및 중합시키고, 에스테르화, 그래프트화 및 독립 중합화의 3종류의 반응을 동시에 또는 순차적으로 행한다.

(5) 기본 중합체로서, 상기 전분계 생분해성 수지와 병용되는 중합체(고분자 중합체)로서는, 에스테르 및/또는 에테르계 전분 유도체, 및 생분해성 폴리에스테르, 셀룰로즈 유도체, 폴리비닐알콜, 및 폴리비닐에스테르중에서 1종 또는 2종이상을 선택하여 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 폴리이미드계, 폴리카보네이트, 폴리우레탄 등의 축합 중합물, 폴리비닐 에스테라이외의 비닐 중합

체, 폴리올레핀, 폴리알킬렌옥사이드, 및 생분해성 폴리알킬렌 옥사이드, 에틸렌아세트산 비닐공중합체, 에틸렌에틸아크릴레이트 공중합체, 에틸렌에틸 아크릴레이트 공중합체, ABS수지, 스티렌 아크릴로니트릴 공중합체 등도 사용가능하다.

구체적으로는, 생분해성 폴리에스테르는 폴리카프로락톤, 폴리락트산, 폴리아디페이트, 폴리하이드록시부탈레이트, 폴리하이드록시우릴레이트말레이트 등이고, 에스테르 및 에테르계 전분 유도체는 하이드록시에틸전분, 하이드록시 프로필전분, 양이온성 전분, 말레인 에스테르 전분, 황산전분, p-돌루엔실폰산전분, 옥테닐숙신산전분 등이고, 셀룰로즈 유도체는 아세트산 셀룰로즈, 하이드록시에틸셀룰로즈, 하이드록시프로필셀룰로즈, 메틸셀룰로즈, 카복시알킬셀룰로즈 등이고, 폴리비닐에스테르는 폴리이세트산비닐, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐카바록, 폴리아크릴산 에스테르, 폴리메타크릴산에스테르 등이고, 폴리올레핀은 폴리에틸렌, 폴리이소부틸렌, 폴리프로필렌 등이고, 비닐중합체(폴리비닐에스테르를 제외한다)는 염화비닐, 폴리스티렌 등이고, 폴리알킬렌 옥사이드는 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리프로필렌 옥사이드 등이다.

B. 또한 기존 중합체에 필요에 따라 가소제, 충전제, 분산 안정화제(유화제, 증점제, 분산제), 산화방지제, 안정화제 등의 첨가제를 첨가하여 생분해성 수지 조성물을 형성한다. 이들 첨가제는 도포후 또는 성형후의 기계적 물성의 조정(가소제, 충전제), 액상의 안정화(분산안정화제 등), 수지의 용중에서의 물성 안정화, 도포, 성형후의 산화열화방지(산화방지제, 안정화제 등)를 위해 첨가된다. 이들 첨가제의 첨가량은 당해 생분해성 수지 조성물의 수성 분산액을 응용하는 분야에 따라 다르기 때문에 특별히 한정되지 않는다.

첨가제의 종류는 상기 목적을 양호하게 실현할 수 있는 것을 선택의 기준으로 한다. 각 첨가제의 구성을 더욱 상세히 설명하면 아래와 같이 된다.

(1) 가소제가소제로서는 프탈산 에스테르, 방향족 카본산 에스테르, 지방족 이염기산 에스테르, 지방족 에스테르 유도체, 인산에스테르, 폴리에스테르계 가소제, 에폭시가소제, 및 고분자계 가소제중에서 1종 또는 2종이상을 선택하여 사용한다.

구체적으로는, 프탈산 에스테르는 디메틸, 디에틸, 더부틸, 디옥틸 등의 프탈산 에스테르, 에틸프탈릴에틸글리콜레이트, 에틸프탈릴부틸글리콜레이트 등이고, 지방족 이염기산 에스테르는 올레인산 부틸, 글리세린모노올레인산에스테르, 아디프산 부틸, 아디프산-n-헥실 등이고, 방향족 카복실산 에스테르는 트리멜리트산트리옥틸, 디에틸렌글리콜벤조에이트, 옥시벤조산옥틸 등이고, 지방산 에스테르 유도체는 수크로스옥타아세테이트, 디에틸렌글리콜디벤조에이트옥시산에스테르, 아세틸리시놀산에틸, 아세틸리시놀산트리옥틸, 트리아세틴, 트리프로파오닌, 디아세틸글리세린, 글리세린모노스테아레이트 등이고, 인산에스테르는 민산트리부틸, 인산트리페닐 등이고, 에폭시가소제는 에폭시화 대두유, 에폭시화 피마자유, 알킬에폭시스테아레이트 등이고, 고분자계 가소제는 각종 액상고무, 테르펜류, 리니아폴리에스테르 등이다.

(2) 충전제충전제는 무기질 충전제, 유기질 충전제 및 합성 충전제로부터 1종 또는 2종이상을 선택하여 사용한다.

구체적으로는, 무기질 충전제는 탈크, 산화티탄, 점토, 초크, 석회, 탄산칼슘, 미카, 유리, 규조토, 올아스트나이트, 각종 실리카, 마그네슘염, 망간염, 유리섬유, 각종세라믹분말 등이고, 유기질 충전제는 셀룰로즈 섬유나 가루(유도체 포함), 목분, 펄프, 펙킨섬유, 솜가루, 곡물 껍피, 코튼 린터, 목재 섬유, 버개스(bagasse) 등이고, 합성 충전제는 요소수지 충전제 등이다.

(3) 분산 안정화제(분산제, 증점제, 유화제)여기에서 분산 안정화제는 현탁액에 있어서의 분산제, 유화액에 있어서의 유화제, 증점제 등을 포함하는 개념이다. 또한, 분산 안정화제는 후술의 분산질 입자 직경이 대략 1 μ m이하인 콜로이드 분산액의 경우는 필수적이지는 않지만, 입자 직경이 이보다 미세한 입자 분산액의 경우는 필수적이다.

단소수 4 내지 18의 지방산염, 음이온성 계면활성제, 비이온성 계면 활성제, 양이온성 또는 음이온성 수용성 고분자, 축합인산염, 양이온전분 유도체, 셀룰로즈 유도체, 식물성 검 및 그 유도체, 동물성 고분자, 미생물 고분자, 수성 유화 합성 고분자로부터 1종 또는 2종 이상을 선택하여 사용한다.

구체적으로는, 단소수 4 내지 18의 지방산염은 무탄산 나트륨, 옥탄산 칼륨, 스테아린산 나트륨 등이고, 비이온성 계면 활성제는 알킬폴리알킬렌 옥사이드, 자당 지방산 에스테르, 소르비탄 지방산 에스테르, 디에틸폴리실독산 등이고, 음이온성 계면 활성제는 알킬황산에스테르 나트륨염, 알킬설폰산 나트륨 등이고, 수용성 고분자는 양이온성 폴리아크릴아미드, PVA, 폴리아크릴산 나트륨, 폴리에틸렌아민, 축합아프탈렌설폰산 등이고, 축합 인산염은 핵사메타인산나트륨, 트리폴리인산 나트륨 등이고, 양이온 전분 유도체는 콘스타치 베이스, 타피오카스티치 베이스, 감자전분 베이스 등이고, 셀룰로즈 유도체는 카복시에틸셀룰로즈, 카복시에틸셀룰로즈, 하이드록시프로필셀룰로즈, 양이온성 셀룰로즈 등이고, 식물성 검 및 그 유도체는 아라비아검, 구아검, 크산틴검 등이고, 동물성 고분자는 카제인, 키토산, 키틴 등이고, 미생물 고분자는 크산틴검, 폴리덱스트로스, 플란 등이고, 수성 유화 합성 고분자는 합성 고무 라텍스, 폴리아세트산 비닐유화액 등이다.

C. 본 발명의 수성 분산액은 상기 생분해성 수지 조성물이 수중에 분산안정화된 것을 기본으로 한다.

(1) 여기에서, 분산안정화시키는 방법은 생분해성 수지 조성물을 불 및 증기로 분쇄하면서 물에 분산시키는 방법, 또는 생분해성 수지 조성물을 고온가압하에서 수중에 유화분산시킨 후, 냉각하여 생분해성 수지 조성물의 수성 분산액을 만드는 방법 등을 포함하지만 이에 한정되지 않는다.

즉, 수지가 부드럽고, 연화점이 낮은 경우는 고온고압하에서 분산기 동으로 수중에 용이하게 용융분산(유화분산)시킬 수 있고, 이는 분산액을 분산조작을 계속하면서 냉각함으로써 가능하다. 또한, 반대로, 수지가 단단하고, 연화점이 낮은 경우는 수중에 예비 분산시킨 슬러리상을, 추가로 불 및 증기로 습식 분쇄하고, 여기에 가소제 등의 첨가제를 첨가하여 제조할 수 있다.

표면 평균 입자 직경이 50 μ m 이상이 되면 접착제 등의 분야에서 사용할 수도 있지만, 표면가공의 분야에서 사용하는 경우에는 표면의 도포물(표면 마무리후), 표면연출 등의 트러블이 생기기 쉽고, 인쇄에 있어서는 모터링 불량을 생기게 하는 경우도 있다(안료와 함께 표면가공하는 경우). 따라서, 고도 에스테르와 전분, 에스테르와 비닐에스테르 그래프트 중합산분, 에스테르와 폴리에스테르 그래프트중합 전분, 에스테르와 폴리에스테르 그래프트중합전분과 생상 폴리에스테르중합체 분자의 상용화조성을, 그 밖의 생분해성 수지의 어느 경우에도, 또한, 어느쪽의 응용에 있어서도, 대개 평균 입자 직경 50 μ m 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 10 μ m 이하의 평균 입자 직경을 갖는다. 단지, 일부의 캐스팅 성형 등에서는 최대평균 입자 직경을 1 mm까지 허용할 수 있다.

나아가서는 당해 생분해성 수지 조성물의 수성 분산액은 그 농도를 조정하거나, 그 밖의 첨가제와 혼합으로써 유연필름, 시이트나 캐스팅 성형 제품을 만들 수 있다.

하기는 본 발명의 효과를 확인하기 위하여 비교예와 함께 행한 실시예에 대하여 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 의해 제한되지 않는다. 또한, 하기의 설명에서 배합단위를 나타내는 부는 특히 달리 언급되어 있지 않은 한 중량 기준임을 의미한다.

실시에 2-아세틸화 아세트산 비닐 그래프트 중합된 전문 100g(아세틸화도 = 2.1, 그래프트부중량율 = 18%, 폴리아세트산 비닐단 중합체=23%)에 아세틸트리아에틸사이트레이트 25g을 가소제로서 첨가하고, 이것을 에탄올 100g에 용해시킨다. 이 에탄올용액을 500g의 물에 콜로이드 밀을 사용하여 서서히 분산 미립자화시켜서 평균 입자 직경 4.5 μ m의 분산액을 얻었다. 이 분산액으로부터 에탄올을 삼압 제거한 후, 분산제, 증점제, 유화제를 콜로이드 밀을 사용하여 분산액에 첨가한다(조성은 표 2에 나타낸다).

실시에 3아세틸화 키프로락톤 그래프트중합 전분 100g(말단 하이드록시기 농도를 70%, 그래프트부 45 중량%)에 트리아세틴 30g을 가소제로서 첨가하여 글러스트 밀로 혼련한다. 이 혼련물을 고압가온유화기에 물, 메틸셀룰로즈, 도데실 황산 나트륨과 함께 넣고, 160℃로 가온하면서 유화하고, 그 후 상온 25℃까지 냉각하여 평균 입자 직경 3.1μm의 분산액을 수득했다(조성은 표 2에 도시한다).

실선에 4심시에 1에서 수득한 수정 분산액을 JIS K5400으로 한정되는 질점 도포기를 이용하여 유리판상에 캐스트하고, 열풍 순환 건조기속에서 90℃, 15분간 처리하여 생분해성 수치 필름을 수득했다. 이것의 유리전이온도(T

음속에 1실시에 1에서 수득된 수성 분산액을 JIS K5400으로 규정되는 필름 도포기 및 바코드를 이용하여 상질의 종이(치량 105g/m²)에 도포하고, 열풍 순환건조기속에서 건조, 필름 형성처리하여 생분해성 수치 코팅지를 수득했다. 이것의 일부를 추가로 열압출(출 표면온도 85℃)로 표면처리를 하였다.

응용에 2실시에 2에서 수득된 수성 분산액을 JIS K5400에 규정되는 필름 도포기 및 바코드를 이용하여 중심원시(칭량 120g/m²)에 도포하고, 일층순환건조기속에서 처리하여 생분해성 수지 코팅지를 수득했다.

응용에 3-비고 응용예 3 실시예 1에서 수득된 수성 분산액을 고해도(CSF450)의 0.3% 필프 슬러리에 대해 필프 1%(고형물로서)의 비율로 양이온 전분과 함께 첨가하고, 종이를 뜬 후 열압처리(105℃, 3분간)하여 생분해성 수지가 내부에 첨가된 망수지를 수득했다(첨발: 65.0g/m²)

², L/N= 80/20, 탄산칼슘 첨가량(대 펄프) : 15%.

응용에 3에 있어서, 실시예 1의 수성 분산액 대신에 액상 폴리아크릴아미드(비생분해성 수지 ; 폴리스돌론 117(아라카와 화학사 제조))가 동량으로 내부에 첨가된 비교 응용에 3의 방수지를 수득했다.

이들 방수지의 습윤인장강도는 응용에 3은 3.8kgf이고, 비교 응용에 3은 4.1kgf이었다.

이것은 본 발명에 관한 생분해성 수지 조성물의 수분산액은 합성 수지에 상응하는 높은 습윤접착강도를 갖는 것을 나타내고 있다.

응용에 4·비교 응용에 4실시예 1에서 수득된 수성 분산액을 JIS K5400으로 규정되는 필름 도포기 및 바코드코 이용하여 인쇄 크라프트지(상량 77g/m²)에 도포하고, 열풍순환건조기속에서 건조, 필름 형성처리를 하여 도포량 27g/m² (수지 베이스)의 생분해성 수지 코팅지를 수득했다.

응용에 4에 있어서, 실시예 1의 수성 분산액 대신에 저밀도 폴리에틸렌(스미카센 L211 ; 스미토모 화학사 제품)을 적용하여 (20g/m²수지베이스 상당), 비교 응용에 4의 코팅지를 수득했다.

이들의 2개의 코팅지의 열에 대한 감도는 표 7에 나타난 바와 같다.

응용에 5실시예 3에서 수득된 수성 분산액을 두께 0.5mm의 알루미늄박상에 60g/m

²(수지 베이스)로 도포, 건조한 후, 열풍로 열처리하여 필름상에 보호막을 만들었다.

이 보호막은 알루미늄필름상에서 간단히 벗길 수 있어 실용적으로 견딜 수 있는 것이었다.

응용에 6·비교 응용에 6실시예 1에서 수득된 수성 분산액 및 카복시메틸셀룰로즈나트륨(셀로겐:제일공업제약사 제조)을 접착성분으로서 포함하는, 표 8에 나타난 조성의 종이안료 도포액 조성물을 제조하였다. 이 종이 도포액 조성물을 상질지(천량 64g/m

²)의 한쪽면에 도포하고, 열풍순환 건조기속에서 130℃, 5분간 건조하고, 또한 수퍼 칼렌더로 55℃, 100kg/cm²의 조건하에서 3회 처리를 하여 안료코팅지를 수득했다.

응용에 6에 있어서, 스티렌, 부타디엔 공중합수지 라텍스(SN-307 : 스미토모다우사 제조) 및 산화전분(SK-200 : 니혼콘스타치사 제조)을 접착성분, 폴리아미드계 수지(스미라즈 레진633 : 스미토모 화학사 제조)를 내수제로서 포함하는, 비교 응용에 6의 종이 안료 도포액 조성물을 제조하고(조성은 표 8에 나타난다.), 응용에 6과 동일하게 안료 코팅지를 제조하였다.

이들의 종이 안료 도포액 조성물, 및 그로부터 얻어진 생분해성 안료 코팅지의 물성은 표 8에 나타난 바와 같다.

표 8의 결과로부터, 당해 생분해성 수지 조성물의 수분산액을 이용함으로써 비분해성 수지(라텍스)를 이용한 종래기술에 대해 손색없는 생분해성 수지 안료 코팅지를 수득할 수 있음이 판명되었다.

[표 1]

성분		부
물		100
가소제(PEG)		100
분산안정화제	도데실황산나트륨	0.5
	크산탄 겔	0.25
	실리콘유화액	0.1

[표 2]

성분		실시예 2	실시예 3
분산액		250	300
기본 중합체	아세틸화 아세트산비닐 그래프트중합전분	100	-
	아세틸화카프로락톤 그래프트중합전분	-	100
가소제	아세틸트리에틸시트레이트	25	-
	트리아세틴	-	30

목신안정화제	리우림황산나트륨	0.8	-
	하이드록시에틸셀룰로스	7.2	-
	도데실황산나트륨	-	0.5
	메틸셀룰로스	-	5.5

[#3]

항 목	실시에 1	실시에 2	실시에 3	시험방법
고형분(%)	23.6	28.2	28.2	105℃ 항량법
pH	6.1	6.5	6.5	유리전극 pH계
B형섭도 6rpm 60rpm	S4801370	49501060	49501060	BM형 점도계 (로터No.3)

[E4]

시료번호	도포량	건조처리온도	표면처리
1	27.2	75	무
2	29.0	75	유
3	27.5	90	무
4	28.0	90	유
5	28.0	120	무
6	28.5	120	유
7	47.8	75	무
8	45.4	75	유
9	44.3	90	무
10	49.3	90	유
11	46.4	120	무
12	46.7	120	유
원지	-	-	-
도포량(g/m ² 수지베이스)건조처리온도:(°C)			

[±5]

시료 번호	광택도	흡수도	투습도	발유도
1	4.0	14.5	2870	< 1
2	85.9	1.6	1880	16
3	8.0	3.4	2040	16
4	86.5	0.9	1780	16
5	17.1	3.6	1810	16
6	85.3	2.5	1960	16
7	6.6	2.5	1490	16
8	86.8	1.5	1420	16
9	5.8	3.0	1410	16
10	86.0	1.7	1370	16
11	18.6	2.5	1450	16
12	86.2	1.0	1240	16
원지	6.2	20.7	7670	< 1

< 시험방법 > 광택도 : JIS P8142(%) 흡수도 : JIS P8140 1분간(g/m²) 투습도 : JIS Z0208(g/m²·24시간) 발유도 : TAPPI-RC-338

[H6]

시료번호	도포량	건조처리온도	흡수도	투습도	발유도
1	50.6	90	13.1	1490	16
2	56.6	120	11.9	1360	16
3	99.1	90	6.8	860	16
원지	-	-	105.0	7260	< 1

[표7]

시료번호	봉합온도(℃)	열봉함감도(g/1.5cm)	
		비교예 4	비교용예 4
1	60	142	0
2	80	383	0
3	100	407	95
4	120	410	104

[표8]

	부(우수중량부)	
	용예 6	비교용예 6
점도	70	70
경질탄산칼슘	30	30
폴리아크릴산나트륨	0.2	0.2
실시에 1 조성물	25	-
키복시에틸셀룰로오스나트륨	0.5	-
스티렌, 부타디엔 라텍스	-	12
산화전분	-	6
폴리아미드계 수지	-	0.8
스테아릴산 칼슘	0.5	0.5
고형분 농도(%)	50	60

[표9]

	용예 6	비교 용예 6
점도(cP) ※1	870	920
도포량(g/m ²)	11.2	10.9
백색도(%) ※2	80.5	80.8
평활도(초) ※3	2900	2800
광택도	73.4	72.8
드라이피크 ※4	8	9
웨트피크 ※5	10	8
※1 점도의 측정 방법 및 조건 : BM점도계, No.3 스피들 60rpm, 25℃ ※2 백색도의 측정 방법 및 조건 : JIS P 8123 ※3 평활도의 측정 방법 및 조건 : J.TAPPI No. 5 ※4 드라이피크의 측정 방법 및 조건 : RI인쇄기, 눈으로 보아 평가, 열악 (1)~우수 (10) ※5 웨트피크의 측정 방법 및 조건 : RI인쇄기, 눈으로 보아 평가, 열악 (1)~우수 (10)		

(57) 청구의 범위

청구항1

수분용성의 진분계 생분해성 수지로부터 실질적으로 형성된 기본 중합체를 갖는 생분해성 수지 조성물이 수중에 분산안정화되어 있는 생분해성 수지 조성물의 수성 분산액.

청구항2

상기 선분계 생분해성 수지가, 탄소수 2 내지 18의 에스테르기를 갖고 에스테르 치환도가 1.0 이상의 전분에스테르인 것을 특징으로 하는 생분해성 수지 조성물의 수성 분산액.

상기 전진 에스테르가, 비닐에스테르를 에스테르화 시약으로 사용하여 합성시킨 것임을 특징으로 하는 생분해성 수지 조성물의 수성 분산액

상기 전분계 생분해성 수지가 에스테르화 비닐에스테르 그래프트 중합된 전분임을 특징으로 하는 생분해성 수지 조성물의 조성물

상기 에스테르화 비닐에스테르 그래프트 중합된 전분이, 탄소수 2 내지 18의 에스테르기를 갖는 비닐에스테르를 에스테르화 시약 및 전분에 대한 그래프트화 시약으로 사용하여 합성시킨 것임을 특징으로 하는 생분해성 수지 조성물의 수식 분식명

상기 전문계 설계해상 수지가, 에스테르화 및 폴리에스테르의 그래프트화가 수행된 에스테르화 폴리에스테르 그래프트화 전분인 데, 본 전문계와 상기 설계해상 수지 조성물의 수확 부산물.

상기 에스테르와 폴리에스테르 그래프트화 전분이, 탄소수 2 내지 18의 에스테르기를 갖는 미닐에스테르 또는 그의 산무수물 또는 염화물을 에스테르와 시약으로 사용하고, 환원수 4 내지 12의 알코올 그래프트화 시약으로 사용하여 합성시킨 것임을 특징으로 하는 선택해설 수지 조성물의 수성 분산액.

상기 전문계 생분해성 수지가, 에스테르화 폴리에스테르 그래프트화 전문과 상기 그래프트 전문의 폴리에스테르와 동일한 구성단위를 갖고 일단 하이드록시기의 일부 또는 전부가 에스테르봉쇄되어 있는 독립 폴리에스테르와의 폴리에스테르 그래프트중합체(에스테르화 폴리에스테르 그래프트중합체 전문과 생상 폴리에스테르 중합체 분자의 상용화물)임을 특징으로 하는 생분해성 수지 조성물의 수성 분사액.

상기 폴리메스테르 그래프트중합 전분 혼합물이, 탄소수 2 내지 18의 에스테르기를 갖는 비닐에스테르 또는 그와 상응수물 또는 염화물을 에스테르화시약으로 사용하고, 환원수 4 내지 12의 락톤(2락톤, 3락톤을 포함한다)을 그래프트화 시약 및 독립 폴리메스테르 중합시약으로 사용하여 합성시킨 것임을 특징으로 하는 생분해성 수지 조성물의 수상분산액.

상기 전분계 생분해성 수지와 함께 기본 중합체를 형성하는 고분자 중합체가, 에스테르 및/또는 에테르계 전분 유도체, 폴리올레핀계 중합체, 폴리비닐계 중합체, 폴리에스테르계 중합체, 폴리아미드계 중합체, 폴리일록사이드계 중합체, 셀룰로즈 유도체의 군으로부터 종 또는 2종이상이 선택됨을 특징으로 하는 생분해성 수지 조성물의 수식 분산액.

상기 생분해성 수지 조성물에 필요에 따라서 가소제가 첨가되고, 상기 가소제가 프탈산에스테르, 방황족 카복실신에스테르, 지방족 이염기산에스테르, 지방산 에스테르 유도체, 인산에스테르, 폴리에스테르계 가소제, 에폭시 가소제, 고분자계 가소제 중에서 1

중 또는 2종 이상이 선택됨을 특징으로 하는 생분해성 수지 조성물의 수성 분산액.

청구항12

제 10 항에 있어서,

상기 생분해성 수지 조성물에 필요에 따라서 가소제가 첨가되고, 상기 가소제가 프탈산에스테르, 방향족 카복실산 에스테르, 지방족 이염기산 에스테르, 지방산 에스테르 유도체, 인산에스테르, 폴리에스테르계 가소제, 에폭시계 가소제, 고분자계 가소제중에서 1 종 또는 2종 이상이 선택됨을 특징으로 하는 생분해성 수지 조성물의 수성 분산액.

청구항13

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 생분해성 수지 조성물에 필요에 따라서 충전제가 첨가되고, 상기 충전제가 천연 무기질 충전제, 천연 유기질 충전제 및 합성 충전제중에서 1종 또는 2종 이상이 선택됨을 특징으로 하는 생분해성 수지 조성물의 수성 분산액.

청구항14

제 10 항에 있어서,

상기 생분해성 수지 조성물에 필요에 따라서 충전제가 첨가되고, 상기 충전제가 천연 무기질 충전제, 천연 유기질 충전제 및 합성 충전제중에서 1종 또는 2종 이상이 선택됨을 특징으로 하는 생분해성 수지 조성물의 수성 분산액.

청구항15

제 11 항에 있어서,

상기 생분해성 수지 조성물에 필요에 따라서 충전제가 첨가되고, 상기 충전제가 천연 무기질 충전제, 천연 유기질 충전제 및 합성 충전제중에서 1종 또는 2종 이상이 선택됨을 특징으로 하는 생분해성 수지 조성물의 수성 분산액.

청구항16

제 12 항에 있어서,

상기 생분해성 수지 조성물에 필요에 따라서 충전제가 첨가되고, 상기 충전제가 천연 무기질 충전제, 천연 유기질 충전제 및 합성 충전제중에서 1종 또는 2종 이상이 선택됨을 특징으로 하는 생분해성 수지 조성물의 수성 분산액.

청구항17

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 생분해성 수지 조성물에 필요에 따라서 분산 안정화제(분산제, 중점제, 유화제)가 첨가되고, 상기 분산 안정화제가 금속 지방산염, 음이온성 계면활성제, 비이온성 계면활성제, 양이온성 계면활성제, 양이온성 또는 음이온성 수용성 고분자, 축합인산염, 양이온 전분 유도체, 셀룰로즈 유도체, 식물성 검 및 그 유도체, 동물성 고분자, 미생물 고분자, 합성 고분자 유화액중에서 1종 또는 2종 이상이 선택됨을 특징으로 하는 생분해성 수지 조성물의 수성 분산액.

청구항18

제 10 항에 있어서,

상기 생분해성 수지 조성물에 필요에 따라서 분산 안정화제(분산제, 중점제, 유화제)가 첨가되고, 상기 분산 안정화제가 금속 지방산염, 음이온성 계면활성제, 비이온성 계면활성제, 양이온성 계면활성제, 양이온성 또는 음이온성 수용성 고분자, 축합인산염, 양이온 전분유도체, 셀룰로즈 유도체, 식물성 검 및 그 유도체, 동물성 고분자, 미생물 고분자, 합성 고분자 유화액중에서 1종 또는 2종 이상이 선택됨을 특징으로 하는 생분해성 수지 조성물의 수성 분산액.

청구항19

제 11 항에 있어서,

상기 생분해성 수지 조성물에 필요에 따라서 분산 안정화제(분산제, 중점제, 유화제)가 첨가되고, 상기 분산 안정화제가 금속 지방산염, 음이온성 계면활성제, 비이온성 계면활성제, 양이온성 계면활성제, 양이온성 또는 음이온성 수용성 고분자, 축합인산염, 양이온 전분 유도체, 셀룰로즈 유도체, 식물성 검 및 그 유도체, 동물성 고분자, 미생물 고분자, 합성 고분자 유화액중에서 1종 또는 2종 이상이 선택됨을 특징으로 하는 생분해성 수지 조성물의 수성 분산액.

청구항20

제 12 항에 있어서,

상기 생분해성 수지 조성물에 필요에 따라서 분산 안정화제(분산제, 중점제, 유화제)가 첨가되고, 상기 분산 안정화제가 금속 지방산염, 음이온성 계면활성제, 비이온성 계면활성제, 양이온성 계면활성제, 양이온성 또는 음이온성 수용성 고분자, 축합인산염, 양이온 전분 유도체, 셀룰로즈 유도체, 식물성 검 및 그 유도체, 동물성 고분자, 미생물 고분자, 합성고분자 유화액중에서 1종 또는

2종이상이 선택됨을 특징으로 하는 생분해성 수지 조성물의 수성 분산액.

청구항21

제 13 항에 있어서,

상기 생분해성 수지 조성물에 필요에 따라서 분산 안정화제(분산제, 증점제, 유화제)가 첨가되고, 상기 분산 안정화제가 금속 지방산염, 음이온성 계면활성제, 비이온성 계면활성제, 양이온성 계면활성제, 양이온성 또는 음이온성 수용성 고분자, 축합인산염, 양이온 전분유도체, 셀룰로즈 유도체, 식물성 검 및 그 유도체, 동물성 고분자, 미생물 고분자, 합성 고분자 유화액중에서 1종 또는 2종이상이 선택됨을 특징으로 하는 생분해성 수지 조성물의 수성 분산액.

청구항22

제 14 항에 있어서,

상기 생분해성 수지 조성물에 필요에 따라서 분산 안정화제(분산제, 증점제, 유화제)가 첨가되고, 상기 분산 안정화제가 금속 지방산염, 음이온성 계면활성제, 비이온성 계면활성제, 양이온성 계면활성제, 양이온성 또는 음이온성 수용성 고분자, 축합인산염, 양이온 전분 유도체, 셀룰로즈 유도체, 식물성 검 및 그 유도체, 동물성 고분자, 미생물 고분자, 합성고분자 유화액중에서 1종 또는 2종이상이 선택됨을 특징으로 하는 생분해성 수지 조성물의 수성 분산액.

청구항23

제 15 항에 있어서,

상기 생분해성 수지 조성물에 필요에 따라서 분산 안정화제(분산제, 증점제, 유화제)가 첨가되고, 상기 분산 안정화제가 금속 지방산염, 음이온성 계면활성제, 비이온성 계면활성제, 양이온성 계면활성제, 양이온성 또는 음이온성 수용성 고분자, 축합인산염, 양이온 전분 유도체, 셀룰로즈 유도체, 식물성 검 및 그 유도체, 동물성 고분자, 미생물 고분자, 합성 고분자 유화액중에서 1종 또는 2종이상이 선택됨을 특징으로 하는 생분해성 수지 조성물의 수성 분산액.

청구항24

제 16 항에 있어서,

상기 생분해성 수지 조성물에 필요에 따라서 분산 안정화제(분산제, 증점제, 유화제)가 첨가되고, 상기 분산 안정화제가 금속 지방산염, 음이온성 계면활성제, 비이온성 계면활성제, 양이온성 계면활성제, 양이온성 또는 음이온성 수용성 고분자, 축합인산염, 양이온 전분유도체, 셀룰로즈 유도체, 식물성 검 및 그 유도체, 동물성 고분자, 미생물 고분자, 합성고분자 유화액 중에서 1종 또는 2종이상이 선택됨을 특징으로 하는 생분해성 수지 조성물의 수성 분산액.

청구항25

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

기본 중합체를 구성하는 수지의 수중에서의 평균 입자 직경이 50 μ m이하인 것을 특징으로 하는 생분해성 수지 조성물의 수성 분산액.

청구항26

제 10 항중에 있어서,

기본 중합체를 구성하는 수지의 수중에서의 평균 입자 직경이 50 μ m이하인 것을 특징으로 하는 생분해성 수지 조성물의 수성 분산액.

청구항27

제 11 항에 있어서,

기본 중합체를 구성하는 수지의 수중에서의 평균 입자 직경이 50 μ m이하인 것을 특징으로 하는 생분해성 수지 조성물의 수성 분산액.

청구항28

제 12 항에 있어서,

기본 중합체를 구성하는 수지의 수중에서의 평균 입자 직경이 50 μ m이하인 것을 특징으로 하는 생분해성 수지 조성물의 수성 분산액.

청구항29

제 13 항에 있어서,

기본 중합체를 구성하는 수지의 수중에서의 평균 입자 직경이 50 μ m이하인 것을 특징으로 하는 생분해성 수지 조성물의 수성 분산액.

청구항30

제 14 항에 있어서,

기본 중합체를 구성하는 수지의 수중에서의 평균 입자 직경이 50 μ m이하인 것을 특징으로 하는 생분해성 수지 조성물의 수성 분산액.

청구항31

제 15 항에 있어서,

기본 중합체를 구성하는 수지의 수중에서의 평균 입자 직경이 50 μ m이하인 것을 특징으로 하는 청구항 1 내지 8의 생분해성 수지 조성물의 수성 분산액.

청구항32

제 16 항에 있어서,

기본 중합체를 구성하는 수지의 수중에서의 평균 입자 직경이 50 μ m이하인 것을 특징으로 하는 생분해성 수지 조성물의 수성 분산액.

청구항33

제 17 항에 있어서,

기본 중합체를 구성하는 수지의 수중에서의 평균 입자 직경이 50 μ m이하인 것을 특징으로 하는 생분해성 수지 조성물의 수성 분산액.

청구항34

제 18 항에 있어서,

기본 중합체를 구성하는 수지의 수중에서의 평균 입자 직경이 50 μ m 이하인 것을 특징으로 하는 생분해성 수지 조성물의 수성 분산액.

청구항35

제 19 항에 있어서,

기본 중합체를 구성하는 수지의 수중에서의 평균 입자 직경이 50 μ m이하인 것을 특징으로 하는 생분해성 수지 조성물의 수성 분산액.

청구항36

제 20 항에 있어서,

기본 중합체를 구성하는 수지의 수중에서의 평균 입자 직경이 50 μ m이하인 것을 특징으로 하는 생분해성 수지 조성물의 수성 분산액.

청구항37

제 21 항에 있어서,

기본 중합체를 구성하는 수지의 수중에서의 평균 입자 직경이 50 μ m이하인 것을 특징으로 하는 생분해성 수지 조성물의 수성 분산액.

청구항38

제 22 항에 있어서,

기본 중합체를 구성하는 수지의 수중에서의 평균 입자 직경이 50 μ m이하인 것을 특징으로 하는 생분해성 수지 조성물의 수성 분산액.

청구항39

제 23 항에 있어서,

기본 중합체를 구성하는 수지의 수중에서의 평균 입자 직경이 50 μ m이하인 것을 특징으로 하는 생분해성 수지 조성물의 수성 분산액.

청구항40

제 24 항에 있어서,

기본 중합체를 구성하는 수지의 수중에서의 평균 입자 직경이 50 μ m이하인 것을 특징으로 하는 생분해성 수지 조성물의 수성 분산액.

청구항41

제 1 항 내지 제 40 항 중 어느 한 항에 기재된 생분해성 수지 조성물의 수성 분산액을 종이, 부직포, 필름, 시이트, 직포 등의 판상 기재상에 도포 및 경화시킴으로써 수득되는 판상 제품.

청구항42

제 1 항 내지 제 40 항 중 어느 한 항에 기재된 생분해성 수지 조성물의 수성 분산액을 종이, 부직포, 필름, 시이트, 직포 등의 판상 제품의 제조공정에서 내부첨가함으로써 수득되는 판상 제품.

청구항43

제 1 항 내지 제 40 항 중 어느 한 항에 기재된 생분해성 수지 조성물의 수성 분산액을 필수성분으로 하는 접착제 조성물.

청구항44

제 1 항 내지 제 40 항 중 어느 한 항에 기재된 생분해성 수지 조성물의 수성 분산액을 금속시이트, 금속필름, 플라스틱, 목재, 식재 등의 경질기재표면에 도포 및 경화시켜 보호막을 형성시키는 것을 특징으로 하는 보호막의 형성방법.

청구항45

제 1 항 내지 제 40 항 중 어느 한 항에 기재된 생분해성 수지 조성물의 수성 분산액을 유연(주조)시킴으로써 수득되는 것을 특징으로 하는 유연 성형 제품.